

Verfahren zur Oberflächenaktivierung und/oder Oberflächendevulkanisation
von schwefelvernetzten Gummipartikeln

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenaktivierung und/oder
5 Oberflächendevulkanisation von schwefelvernetzten Gummipartikeln.

Aus DE 4425049 C1, DE 19607281 A1, US 5,506,283 sind unterschiedliche
Verfahren zur Aktivierung von zerkleinertem Altgummi bzw. Abfallgummi
bekannt. Diese Verfahren basieren entweder auf physikalischen oder auf
10 chemischen Wirkprinzipien bzw. auf einer Kombination beider Wirkprinzi-
pien.

Ferner sind aus DE 4042009 C2, EP 0493732 B1, US 5,597,851 und DE
19728036 A1 Verfahren zur mikrobiellen bzw. enzymatischen Aktivierung
15 von Gummimehlen und Gummigranulaten bekannt.

In den Dokumenten DE 4042009 C2 und EP 0493732 B1 wird ein Verfahren
beschrieben, das auf einer mikrobiellen Oxidation des polysulfidisch gebun-
denen Schwefels in Gummivulkanisaten beruht. Die Oxidation des polysulfi-
20 dischen Schwefels an der Oberfläche der Gummipartikel erfolgt mit Hilfe
von chemolithotrophen Mikroorganismen in einer Bakteriensuspension bei
definierter Sauerstoffzufuhr. Die Bakterien gehören zur Gattung Thiobacil-
lus. Die Oxidation des Schwefels erfolgt in der Regel bis zum Sulfat. Das
Zielprodukt des Verfahrens ist ein replastiziertes schwefelarmes Gummima-
25 terial mit guter Vulkanisationseignung.

Ein ähnliches Verfahren wird in US 5,597,851 beschrieben. Die Besonderheit
dieses Verfahrens besteht einerseits darin, dass als schwefeloxidierender Mi-
kroorganismus primär der thermophile fakultativ chemolithotrophe Sul- fo-
30 lobus acidocaldarius eingesetzt wird und zum anderen die Behandlung der
Gummipartikel lediglich mit dem Enzymsystem dieses Mikroorganismus er-
folgt. Die Gummipartikel selbst kontaktieren nicht unmittelbar mit den Mi-
kroorganismen.

35 In DE 19728036 A1 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem durch bio-
technologische Behandlung von vulkanisierten Gummipartikeln durch defi-

nierte Reaktionszeiten/Oxidationsdauern bestimmte reaktive funktionelle Gruppen in Form von Hydroxylgruppen, Epoxygruppen und Carboxylgruppen an der Partikeloberfläche erzeugt werden. Dadurch wird es möglich, das aktivierte Gummimehl bzw. Gummigranulat mit unterschiedlichen Kunststoffen, Bitumen und anderen Polymeren zu vernetzen. Für die mikrobielle Oxidation werden gleichfalls Bakterien der Gattung Thiobacillus eingesetzt.

Die bisher bekannten Verfahren zur mikrobiellen Aktivierung von Gummimehlen bzw. Gummigranulaten durch Schwefeloxidation weisen folgende gravierenden Nachteile auf:

1. Diese Aktivierungsverfahren basieren auf Oxidationsprozessen. Neben der gewünschten Oxidation des polysulfidischen Schwefels erfolgt zwangsläufig eine unerwünschte simultane Oxidation der Polymerketten (Anlagerung von Radikalen). Die noch bindingsaktiven Stellen der Partikeloberfläche werden praktisch beseitigt. Der Grad der Schädigung hängt u.a. ab vom Gummityp (Anzahl der Doppelbindungen), der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer und der Konzentration des gelösten Sauerstoffs in der Suspension.
 2. Die Schädigung der Polymerketten bewirkt u.a. eine unerwünschte Freisetzung von bestimmten Gummiinhaltsstoffen (Weichmacher, Ruß, Zinkoxid, usw.).
 3. Um Fremdinfectionen zu vermeiden, müssen die Prozesse bei sehr niedrigen pH-Werten (1 bis 3) betrieben werden, was zusätzliche Anforderungen an die Werkstoffe der Bioreaktoren und an die Abwasserbehandlung bedingt.
- Diese Nachteile können durch anaerobe Verfahren vermieden werden. Aus Bredberg (K. Bredberg, J. Persson, M. Christiansson, B. Stenberg, O. Holst: "Anaerobic desulfurization of ground rubber with the thermophilic archaeon *Pyrococcus furiosus* - a new method for rubber recycling" in der Zeitschrift Appl. Microbiol. Biotechnol. (2001) 55, Seiten 43-48) ist ein derartiges Verfahren unter Verwendung des schwefelreduzierenden, anaeroben, extrem thermophilen Archaeons *Pyrococcus furiosus* bekannt. Bei diesem Verfahren

bestehen allerdings - insbesondere aufgrund der extrem thermophilen Eigenschaft des Archaeons - folgende Nachteile:

- 5 1. Die Behandlung des Gummimehles über einen längeren Zeitraum bei einem Temperaturniveau von 90 - 100° C führt zu einer Schädigung der Polymerketten der Elastomere und damit zu einer Verschlechterung der signifikanten werkstofftechnischen Parameter (Zugfestigkeit, Reißdehnung, Abrieb, usw.).
- 10 2. Durch die hohe Temperaturbelastung des Gummimehls werden verstärkt Gummiinhaltsstoffe freigesetzt (Weichmacher, Ruß, Zinkoxid, chemische Schutzstoffe, usw.), die toxisch auf die Mikroorganismen wirken und damit den Prozess der Entschwefelung hemmen bzw. zum Prozessabbruch führen.
- 15 3. Die Prozessführung bei einem derart hohen Temperaturniveau ist im Hinblick auf großtechnische Realisierungen unwirtschaftlich und ökologisch bedenklich (Freisetzung von toxischen Stoffen in das Prozessabwasser).
- 20 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oberflächenaktivierung und/oder Oberflächendevulkanisation von schwefelvernetzten Gummipartikeln anzugeben, das im Wesentlichen bei Temperaturen unterhalb von 90 °C abläuft und die oben angeführten Nachteile mikrobieller Oxidationsverfahren vermeidet.
- 25 Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungen sind in den von Anspruch 1 abhängigen Ansprüchen angegeben.
- 30 Die Erfindung beruht auf der Überlegung, ein Verfahren zur Oberflächenaktivierung und/oder Oberflächendevulkanisation von schwefelvernetzten Gummipartikeln anzugeben, bei dem die Gummipartikel zum Aufbrechen der Schwefelbrücken und zur Reduktion des Schwefels biotechnologisch in einem Medium mit mesophilen anaeroben und/oder mesophilen fakultativ
- 35 anaeroben und/oder mesophilen mikroaerophilen Bakterien und/oder einem oder mehreren Enzymsystemen dieser Bakterien behandelt werden. Unter

fakultativ anaeroben Bakterien sind dabei Bakterien zu verstehen, die sowohl mit als auch ohne Sauerstoff auskommen.

Der wesentliche Unterschied zu dem in Bredberg beschriebenen Verfahren
5 liegt in dem Einsatz mesophiler Mikroorganismen. Die optimalen Lebensbedingungen mesophiler Bakterien liegen bei 20 bis 45 °C. Somit funktioniert das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen deutlich unterhalb von 90 °C. Dadurch werden die oben beschriebenen Nachteile einer Behandlung mit extrem thermophilen Mikroorganismen beseitigen bzw. zumindest stark
10 reduziert. Da es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Bakterien ferner um anaerobe und/oder fakultativ anaerobe und/oder mikroaerophile Bakterien handelt, funktioniert das Verfahren unter Ausschluss von Sauerstoff bzw. bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen. Dadurch werden die oben beschriebenen Nachteile der mikrobiellen Oxidationsverfahren vermieden.
15

Das Wirkprinzip dieser Behandlung der Gummipartikel nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besteht darin, dass Mikroorganismen die Schwefelbrücken des vulkanisierten Gummis an der Partikeloberfläche aufbrechen
20 und den Schwefel teilweise oder vollständig reduzieren, ohne dabei die Polymerketten der Elastomere zu schädigen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden aktivierte Gummipartikel erzeugen, die im Vergleich zu nicht aktivierten Gummipartikeln über ein hohes Vulkanisationsvermögen verfügen. Dadurch wird es möglich, unter Verwendung derartig aktivierter Gummipartikel, insbesondere in Form von Gummimehlen und Gummigranulaten,
25 Produkte hoher Qualität zu erzeugen.

Die Behandlung der Gummipartikel bei dem Verfahren gemäß der Erfindung kann mikrobiell und/oder enzymatisch sein. Im Falle eines enzymatischen
30 Verfahrens erfolgt die Behandlung insbesondere ausschließlich mit dem, vorzugsweise von den Bakterien isolierten, Enzymsystem der Bakterien.

Unter mikrobieller Behandlung wird dabei verstanden, dass die Bakterien selbst in Kontakt (Wechselwirkung) mit der Oberfläche der Gummipartikel
35 treten. Bei einer enzymatischen Behandlung hingegen erfolgt die Behand-

lung, d.h. das Aufbrechen der Schwefelbrücken und/oder die Schwefelreduktion, nur mit dem bzw. den Enzymsystem(en) der Bakterien.

Im Einzelnen kann bei einer enzymatischen Behandlung folgendermaßen
5 vorgegangen werden: Zunächst werden die Bakterien in einer Vorkultur ohne Kontakt mit den zu behandelnden schwefelvernetzten Gummipartikeln unter Verwendung eines anderen Schwefelsubstrates, beispielsweise elementarem Schwefel, vermehrt. Anschließend werden die Bakterien zerstört und das Enzymsystem wird durch allgemein bekannte Verfahren isoliert (geerntet).
10 Die Behandlung der schwefelvernetzten Gummipartikel erfolgt dann ausschließlich mit dem isolierten Enzymsystem.

Es ist aber auch möglich, dass die Bakterien das Enzymsystem in situ produzieren, d.h. das für die enzymatische Behandlung erforderliche Enzymsystem
15 wird nicht vorab isoliert.

Zweckmäßigerweise enthält das Medium zur Behandlung der Gummipartikel Wasser, Nährstoffe, Kohlenstoffquelle und Bakterien oder besteht daraus und ist damit eine Suspension. Ein vorteilhafte Weiterbildung sieht vor, dass
20 die Konzentration des Gummipartikelmaterials im Medium im Wesentlichen unter 35 Massenprozent gehalten wird. Höhere Gummipartikelkonzentrationen bewirken Probleme bei der Durchmischung der Reaktionsmasse, bei der Stoffübertragung und beim Wachstum der Bakterien, beispielsweise aufgrund zu hoher Konzentrationen an toxischen chemischen Substanzen, insbesondere
25 aus Alterungsschutzmitteln.

Ferner kann vorgesehen sein, dass das Medium zum Abbau von Temperatur- und/oder Konzentrationsgradienten durchmischt wird. Vorzugsweise wird die Durchmischung schonend vorgenommen, beispielsweise mittels eines
30 Rührwerks.

Eine weitere zweckmäßige Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass die Behandlung unter anaeroben oder mikroaerophilen Bedingungen erfolgt. Ferner kann vorgesehen sein, dass die Behandlung im Wesentlichen
35 bei Temperaturen unterhalb von 90 °C, insbesondere unterhalb von 50 °C, vorzugsweise innerhalb eines für mesophile Bakterien optimalen

Temperaturbereichs, der bei etwa 20 bis 45 °C liegt, erfolgt. Vorteilhafterweise erfolgt die Behandlung bei Temperaturen in einem Bereich von 33 bis 37°C.

- 5 Dadurch wird die Behandlung der Gummipartikel insgesamt unter Bedingungen vorgenommen, die optimal an die Lebensbedingungen der mesophilen anaeroben und/oder mesophilen fakultativ anaeroben und/oder mesophilen mikroaerophilen Bakterien angepasst sind. Ferner lassen sich dadurch weitestgehend die eingangs angesprochenen Nachteile der bekannten
10 Verfahren verhindern.

- Gemäß einer Weiterbildung des Verfahrens liegt der pH-Wert im Bereich von 5 bis 9, insbesondere von 6 bis 8. Ferner kann die Verweilzeit der Gummipartikel im Bereich von 4 bis 8 Tagen, insbesondere von 5 bis 7 Ta-
15 gen, vorzugsweise bei etwa 6 Tagen, liegen.

Optimale Entschwefelungserfolge wurden insbesondere erzielt unter Einhaltung folgender Prozessparameter und Bedingungen:

- | | | |
|----|------------------------------|---|
| 20 | Prozesstemperatur: | 33 bis 37°C |
| | pH-Wert: | 6 bis 8 |
| | Durchmischungsregime: | schonende Durchmischung mit Hilfe eines Rührwerks |
| | Mittlere Verweilzeit: | 6 Tage |
| 25 | Korngröße der Gummipartikel: | 0,2 bis 0,4 mm |

- Eine zweckmäßige Weiterbildung des Verfahrens gemäß der Erfindung sieht vor, dass es sich bei den in dem Medium und/oder zur Produktion des Enzymsystems eingesetzten Bakterien um zur Schwefelatmung, d.h. Schwefel-
30 reduktion, befähigte Bakterien handelt.

- In Untersuchungen wurde festgestellt, dass nach einer entsprechenden Adaptationsphase unterschiedliche anaerobe oder fakultativ anaerobe oder mikroaerophile mesophile Bakterien in der Lage sind, die Schwefelbrücken im vulkanisierten Gummi zu brechen und den Schwefel zu reduzieren. Positive
35 Resultate wurden u.a. erzielt mit den Bakterien *Desulfuromonas thiophila*,

Desulfuromonas palmitatis, Sulfurospirillum deleyianum und Desulfuromonas acetoxidans. Vorteilhafterweise werden daher Bakterien eingesetzt, die im Wesentlichen einem oder mehreren dieser Bakterienstämme angehören. Ferner kann es sich bei allen oder einigen der Bakterien um Mischpopulationen handeln.

Sehr gute Entschwefelungsraten ergaben sich durch den Einsatz einer anaeroben, mesophilen Mischpopulation, die neben den schwefelreduzierenden Bakterien über signifikante Anteile methanogener Bakterien verfügt. Diese Population wurde aus einem Flusssediment (Saale) isoliert und zeichnet sich durch eine besondere Stabilität aus.

Eine Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass es sich bei den zu behandelten Gummipartikeln im Wesentlichen um ein Gummipulver und/oder ein Gummimehl und/oder ein Gummigranulat handelt. Unter Gummipulver und Gummigranulat ist dabei ein Material mit einem Partikeldurchmesser von weniger als 1 mm zu verstehen, unter Gummigranulat ein Material mit einem Partikeldurchmesser zwischen ca. 1 mm und 5 mm. Zweckmäßig und vorteilhaft ist, wenn die Partikelgröße der zu behandelnden Gummipartikel im Bereich von 0,1 bis 0,6 mm, insbesondere von 0,2 bis 0,4 mm, liegt, d.h. wenn es sich um Gummipulver bzw. Gummimehl handelt.

Zweckmäßigerweise ist gemäß einer Weiterbildung vorgesehen, dass die zu behandelten Gummipartikeln im Wesentlichen Gummipartikel aus schwefelvernetzten Gummitypen oder aus Verbundwerkstoffen auf Grundlage von schwefelvernetzten Gummitypen sind. Das erfindungsgemäße Verfahren ist grundsätzlich für die Oberflächenaktivierung und/oder Oberflächendevulkanisation aller schwefelvernetzten Gummitypen, z.B. SBR (Styrol/Butadien-Elastomer), NR (Naturgummi), NBR (Acrylnitril/Butadien-Elastomer, Nitrilgummi) und EPDM (Ethylen/Propylen/Dien-Elastomer), geeignet.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung sind die Gummipartikel aus Altgummi (z.B. Altreifen, technische Gummierzeugnisse wie Dichtungen, Profile, Gummiformteile, Förderbänder) und/oder Abfallgummi (Produktionsabfälle der gummierzeugenden und gummiverarbeitenden Industrie) entstan-

den. Auf diese Weise dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Aufbereitung von Alt- und/oder Abfallgummi.

5 Eine weitere Ausführungsform sieht vor, dass die zu behandelnden Gummipartikel in einem Zerkleinerungsverfahren hergestellt sind, insbesondere einem Schälverfahren und/oder einer Warmvermahlung und/oder einer Kaltvermahlung und/oder einer kryogenen Mahlung und/oder einer Nassvermahlung. Besonders vorteilhaft ist dabei, wenn bei dem Zerkleinerungsverfahren zur Herstellung der Gummipartikel die Temperatur der Gummipartikel
10 so niedrig bleibt, insbesondere im Wesentlichen kleiner als 90 °C, dass eine thermooxidative Degradation der Gummipartikel weitestgehend vermieden wird.

15 Eine besonders vorteilhafte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass die Oberflächenaktivierung und/oder Oberflächendevulkanisation im Wesentlichen auf die Gummipartikeloberfläche und/oder oberflächennahe Schichten beschränkt ist, um die werkstofflichen Eigenschaften der Hauptmasse des Gummipartikelmaterials nicht zu verändern. Die oberflächennahen Schicht sollte dabei höchstens 300 nm dick sein. Dies
20 bedeutet, dass die Wirkung der mesophilen Entschwefelung bewusst auf die Partikeloberfläche und/oder oberflächennahen Schichten beschränkt wird.

Zweckmäßigerweise erfolgt die Behandlung der Gummipartikel in einem Bioreaktor. Ein Bioreaktor ist ein Apparat zur reproduzierbaren und kontrollierten Durchführung von Stoffumwandlungen mit Mikroorganismen.
25 Ferner kann vorgesehen sein, dass die Zugabe der zu behandelnden Gummipartikel in den Bioreaktor und/oder die Entnahme der behandelten Gummipartikel aus dem Bioreaktor kontinuierlich oder quasikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt. Alternativ oder additiv kann ferner vorgesehen sein, dass der Bioreaktor so betrieben wird, dass bei der Entnahme der behandelten Gummipartikel aus dem Bioreaktor keine oder nur geringe Mengen des Bakterien und/oder Enzyme enthaltenden Mediums zur Behandlung der Gummipartikel mit ausgetragen werden und/oder mit Luftsauerstoff in Berührung kommen. Dies kann erreicht werden durch Sedimentation und
30 anschließende Ausschleusung des Gummipartikelmaterials unter anaeroben Bedingungen.

Zweckmäßigerweise werden bei dem Verfahren die in den Gummipartikeln enthaltenen Schwefelbrücken durch die Behandlung wenigstens teilweise aufgebrochen und der Schwefel in ein oder mehrere gasförmige Reaktionsprodukte übergeführt. Eines der gasförmigen Reaktionsprodukte kann Schwefelwasserstoff sein. Eine besonders vorteilhafte Weiterentwicklung sieht vor, dass der bei der Behandlung der Gummipartikel gebildete Schwefelwasserstoff kontinuierlich oder quasikontinuierlich aus der Gasphase ausgeschleust wird. Dadurch lässt sich eine Hemmungen und/oder Vergiftungen der Bakterien vermeiden.

10

Eine vorteilhafte Weiterbildung des Verfahrens gemäß der Erfindung sieht vor, dass die behandelten Gummipartikel nach der Behandlung insbesondere zur Verringerung einer Salzlast mit Wasser gewaschen und anschließend schonend getrocknet werden, insbesondere im Wesentlichen bei Temperaturen unter 90° C.

15

Eine weitere Ausgestaltung sieht vor, dass durch die Behandlung oberflächenaktivierte Gummipartikel, insbesondere Gummimehle, erzeugt werden, die zur Herstellung von Gummiprodukten verwendet werden. Dabei können diese neuen Gummiprodukte entweder im Wesentlichen nur aus behandelten, oberflächenaktivierten Gummipartikeln oder aus den oberflächenaktivierten Gummipartikeln und zugemischtem Frischgummi, insbesondere durch chemische Vernetzung, hergestellt werden.

20

Ferner kann vorgesehen sein, dass durch die Behandlung oberflächenaktivierte Gummipartikel, insbesondere Gummimehle, erzeugt werden, die zur Herstellung von Elastomerlegierungen, insbesondere durch Phasenkopplung mit Kunststoffen, vorzugsweise Polypropylen (PP) und/oder Polyurethan (PU), verwendet werden.

25

Neben der Verbesserung der werkstofflichen Eigenschaften der auf diese Weise hergestellten Gummiprodukte bewirkt die Verwendung derart oberflächenaktivierter Gummipartikel auch eine Reduktion der spezifischen Produktkosten.

30

35

Beispielsweise führt die Zumischung eines nach dem Verfahren gemäß der Erfindung aktivierten Altgummimehls zu Frischkautschuk im Vergleich zur Zumischung von unbehandelten Mehlen zu einer signifikanten Verbesserung der werkstofftechnischen Parameter des sich ergebenden Produkts, insbesondere des Spannungs-Dehnungsverhaltens, des Weiterreißwiderstandes und der Rückprallelastizität. Ferner lässt sich feststellen, dass durch Compoundieren von derart aktivierten Altreifenmehlen und EPDM-Mehlen mit Thermoplasten - insbesondere mit Polypropylenen - Werkstoffe entstehen, deren mechanisch-physikalischen Eigenschaften denen von thermoplastischen Elastomeren nahe kommen. Insbesondere ist eine Verbesserung der Elastizität im Vergleich zum Einsatz von vergleichbaren unbehandelten Altgummimehlen festzustellen. Dies deutet darauf hin, dass es zu einer intensiven Interdiffusion der Ketten der Polymerphase und der Elastomerphase und wahrscheinlich auch zu einer chemischen Vernetzung beider Phasen kommt (intensive Phasenkopplung).

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels weiter erläutert.

Ein kryogen gemahlenes EPDM-Gummimehl, mit einer Korngröße kleiner 0,4 mm, wird unter anaeroben Bedingungen mikrobiell oberflächendevulkanisiert. Bei einer Aktivierungsdauer von 8 Tagen wird ein Entschwefelungsgrad des Gummis von ca. 4 % erreicht. Das mikrobiell aktivierte Gummimehl und nicht aktiviertes Gummimehl der gleichen Ausgangsprobe werden jeweils mit EPDM-Frischgummi im Verhältnis 1 : 1 gemischt und vulkanisiert.

Die Zugfestigkeit und die Reißdehnung der jeweiligen Endprodukte sowie - zum Vergleich - von EPDM-Frischgummi sind in folgender Tabelle dargestellt:

Endprodukt vulkanisiert aus:	Zugfestigkeit in MPa	Reißdehnung in %
EPDM-Frischgummi (ohne Gummimehlzumischung)	28	595
50 % EPDM-Frischgummi + 50 % aktiviertes Gummimehl	25	555
50 % EPDM-Frischgummi + 50 % nicht aktiviertes Gummimehl	17,5	385

Der Vergleich der angegebenen Werte für die signifikanten Werkstoffparameter Zugfestigkeit und Reißdehnung zeigt eindeutig, dass eine erfindungs-
5 gemäßige Behandlung von Gummipartikeln, d.h. im betrachteten Beispiel eine mikrobiell unter anaeroben Bedingungen durchgeführte Aktivierung von Gummimehl, zu einer erheblichen Verbesserung der Werkstoffeigenschaften im Vergleich zu nicht behandelten Gummipartikeln führt.

10 Insgesamt weisen somit die gemäß dem Verfahren nach der Erfindung behandelten, aktivierten Gummipartikel im Vergleich zu unbehandelten Gummipartikeln ein verbessertes Vulkanisationsverhalten auf und gestattet dadurch die Herstellung hochwertiger Produkte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenaktivierung und/oder Oberflächendevulkanisation von schwefelvernetzten Gummipartikeln, bei dem die Gummipartikel zum Aufbrechen der Schwefelbrücken und zur Reduktion des Schwefels biotechnologisch in einem Medium mit mesophilen anaeroben und/oder mesophilen fakultativ anaeroben und/oder mesophilen mikroaerophilen Bakterien und/oder einem oder mehreren Enzymsystemen dieser Bakterien behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Behandlung der Gummipartikel mikrobiell und/oder enzymatisch erfolgt, insbesondere ausschließlich mit dem, vorzugsweise von den Bakterien isolierten, Enzymsystem erfolgt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Medium zur Behandlung der Gummipartikel Wasser und Nährstoffe und Kohlenstoffquelle und Bakterien enthält oder daraus besteht und/oder die Konzentration des Gummipartikelmaterials im Medium unter 35 Massenprozent gehalten wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zum Abbau von Temperatur- und/oder Konzentrationsgradienten das Medium durchmischt wird, insbesondere eine schonende Durchmischung, vorzugsweise mittels eines Rührwerks, erfolgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Behandlung unter anaeroben oder mikroaerophilen Bedingungen erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Behandlung bei Temperaturen unterhalb von 90 °C, insbesondere unterhalb von 50 °C, vorzugsweise innerhalb eines für mesophile Bakterien optimalen Temperaturbereichs, insbesondere von 33 bis 37°C, erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Behandlung bei einem pH-Wert im Bereich von 5 bis 9, insbesondere von 6 bis 8, erfolgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Verweilzeit der Gummipartikel im Medium im Bereich von 4 bis 8 Tagen, insbesondere von 5 bis 7 Tagen, vorzugsweise bei etwa 6 Tagen, liegt.
- 5 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Bakterien zur Schwefelatmung, d.h. Schwefelreduktion, befähigte Bakterien sind oder umfassen, insbesondere einem oder mehreren der folgenden Bakterienstämme angehören: *Desulfuromonas thiophila*, *Desulfuromonas palmitatis*, *Sulfurospirillum deleyianum*, *Desulfuromonas acetoxidans*.
10
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Bakterien Mischpopulationen sind oder umfassen.
- 15 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die zu behandelten Gummipartikel ein Gummipulver und/oder ein Gummimehl und/oder ein Gummigranulat sind oder umfassen, wobei die Partikelgröße vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,6 mm, insbesondere von 0,2 bis 0,4 mm, liegt. .
20
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die zu behandelten Gummipartikeln Gummipartikel aus schwefelvernetzten Gummitypen oder aus Verbundwerkstoffen auf Grundlage von schwefelvernetzten Gummitypen sind oder umfassen.
25
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die zu behandelten Gummipartikeln Gummipartikel aus Altgummi und/oder Abfallgummi sind oder umfassen und das Verfahren damit zur Aufbereitung von Alt- und/oder Abfallgummi dient.
30
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die zu behandelnden Gummipartikel in einem Zerkleinerungsverfahren hergestellt sind, insbesondere einem Schälverfahren und/oder einer Warmvermahlung und/oder einer Kaltvermahlung und/oder einer kryogenen
35 Mahlung und/oder einer Nassvermahlung, wobei vorzugsweise die Temperatur der Gummipartikel so niedrig bleibt, insbesondere kleiner als

90 °C, dass eine thermooxidative Degradation der Gummipartikel weitestgehend vermieden wird.

- 5 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Oberflächenaktivierung und/oder Oberflächendevulkanisation im Wesentlichen auf die Gummipartikeloberfläche und/oder oberflächennahe Schichten, insbesondere mit einer Dicken von höchstens 300 nm, beschränkt ist, um die werkstofflichen Eigenschaften der Hauptmasse des Gummipartikelmaterials nicht zu verändern.
- 10 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Behandlung der Gummipartikel in einem Bioreaktor erfolgt.
- 15 17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem die Zugabe der zu behandelnden Gummipartikel in den Bioreaktor und/oder die Entnahme der behandelten Gummipartikel aus dem Bioreaktor kontinuierlich oder quasikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt und/oder der Bioreaktor so betrieben wird, dass bei der Entnahme der behandelten Gummipartikel aus dem Bioreaktor keine oder nur geringe Mengen des Bakterien und/oder
20 Enzyme enthaltenden Mediums zur Behandlung der Gummipartikel mit ausgetragen werden und/oder mit Luftsauerstoff in Berührung kommen, insbesondere durch Sedimentation des Gummipartikelmaterials und dessen anschließende Ausschleusung unter anaeroben Bedingungen.
- 25 18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die in den Gummipartikeln enthaltenen Schwefelbrücken durch die Behandlung wenigstens teilweise aufgebrochen und der Schwefel in ein oder mehrere gasförmige Reaktionsprodukte übergeführt wird, wobei insbesondere eines der gasförmigen Reaktionsprodukte Schwefelwasserstoff ist, der vorzugsweise zur Vermeidung von Hemmungen und/oder Vergiftungen der
30 Bakterien kontinuierlich oder quasikontinuierlich aus der Gasphase ausgeschleust wird.
- 35 19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die behandelten Gummipartikel nach der Behandlung insbesondere zur Verringerung einer Salzlast mit Wasser gewaschen und anschließend schonend getrocknet werden, insbesondere bei Temperaturen unter 90°C.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem durch die Behandlung oberflächenaktivierte Gummipartikel, insbesondere Gummimehle, erzeugt werden, die zur Herstellung von Gummiprodukten verwendet werden, die insbesondere nur aus den behandelten, oberflächenaktivierten Gummipartikeln, oder aus den oberflächenaktivierten Gummipartikeln und zugemischtem Frischgummi, hergestellt werden.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem durch die Behandlung oberflächenaktivierte Gummipartikel, insbesondere Gummimehle, erzeugt werden, die zur Herstellung von Elastomerlegierungen, insbesondere durch Phasenkopplung mit Kunststoffen, vorzugsweise Polypropylen (PP) und/oder Polyurethan (PU), verwendet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/IB2004/000932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J11/10 C08C19/08 C12R1/00 C12N1/20 B09B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08C C12R C12N B09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	K. BREDBERG ET AL.: "Anaerobic desulfurization of ground rubber with the thermophilic archaeon <i>Prococcus furiosus</i> - a new method for rubber recycling" APPL. MICROBIOL. BIOTECHNOLOG., vol. 55, 10 November 2000 (2000-11-10), pages 43-48, XP002294913 cited in the application the whole document	1
A	US 5 518 619 A (BUISMAN CEES J N) 21 May 1996 (1996-05-21) claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 2004

Date of mailing of the international search report

22/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5518619	A	21-05-1996	NL 9200927 A 16-12-1993
			NL 9201268 A 01-02-1994
			AT 176217 T 15-02-1999
			AU 662828 B2 14-09-1995
			AU 4359493 A 30-12-1993
			BR 9306432 A 08-12-1998
			CA 2135761 A1 09-12-1993
			CN 1079449 A , B 15-12-1993
			DE 69323311 D1 11-03-1999
			DE 69323311 T2 17-06-1999
			EP 0642472 A1 15-03-1995
			ES 2127824 T3 01-05-1999
			HU 75448 A2 28-05-1997
			JP 2799247 B2 17-09-1998
			JP 7506533 T 20-07-1995
			WO 9324416 A1 09-12-1993
			NO 944462 A 25-11-1994
			PL 176798 B1 30-07-1999
			RO 112271 B1 30-07-1997
			RU 2108982 C1 20-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

/IB2004/000932

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J11/10 C08C19/08 C12R1/00 C12N1/20 B09B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C08C C12R C12N B09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	K. BREDBERG ET AL.: "Anaerobic desulfurization of ground rubber with the thermophilic archaeon <i>Prococcus furiosus</i> - a new method for rubber recycling" APPL. MICROBIOL. BIOTECHNOLOG., Bd. 55, 10. November 2000 (2000-11-10), Seiten 43-48, XP002294913 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	US 5 518 619 A (BUISMAN CEES J N) 21. Mai 1996 (1996-05-21) Anspruch 1	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

/IB2004/000932

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5518619	A	21-05-1996	NL	9200927 A	16-12-1993
			NL	9201268 A	01-02-1994
			AT	176217 T	15-02-1999
			AU	662828 B2	14-09-1995
			AU	4359493 A	30-12-1993
			BR	9306432 A	08-12-1998
			CA	2135761 A1	09-12-1993
			CN	1079449 A ,B	15-12-1993
			DE	69323311 D1	11-03-1999
			DE	69323311 T2	17-06-1999
			EP	0642472 A1	15-03-1995
			ES	2127824 T3	01-05-1999
			HU	75448 A2	28-05-1997
			JP	2799247 B2	17-09-1998
			JP	7506533 T	20-07-1995
			WO	9324416 A1	09-12-1993
			NO	944462 A	25-11-1994
			PL	176798 B1	30-07-1999
			RO	112271 B1	30-07-1997
			RU	2108982 C1	20-04-1998